

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255641

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl. C04B 35/46
C04B 35/49
H01L 41/09
H01L 41/187

(21)Application number : 2001-053174 (71)Applicant : KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 27.02.2001 (72)Inventor : NAKAI YASUHIRO
NAKAKUBO HITOSHI

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC AND PIEZOELECTRIC ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkali niobate piezoelectric ceramic which has a high dielectric constant, has a good electromechanical coupling coefficient, and further has a small temperature coefficient of resonance frequency.

SOLUTION: The piezoelectric ceramic consists of perovskite-type crystal particles essentially consisting of NaNbO₃. A part of Na occupying in the A sites is substituted by at least one kind selected from (Bi_{1/2}K_{1/2}), (Bi_{1/2}Na_{1/2}), (Bi_{1/2}Li_{1/2}), Ba, Sr and Ca, and Mn, and a part of Nb occupying in the B sites is substituted by Ti.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(5)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-255641

(P2002-255641A)

(43)公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.
 C 0 4 B 35/46
 35/49
 H 0 1 L 41/09
 41/187

識別記号

F I
 C 0 4 B 35/46
 35/49
 H 0 1 L 41/08
 41/18

テマコード*(参考)
 J 4 G 0 3 1
 Z
 C
 1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-53174(P2001-53174)

(22)出願日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)発明者 中井 泰広

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 中久保 仁

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

F ターム(参考) AA031 AA01 AA04 AA05 AA06 AA14
AA19 AA35 BA10 GA02

(54)【発明の名称】 圧電磁器および圧電素子

(57)【要約】

【課題】比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を有し、さらには共振周波数の温度係数が小さいニオブ酸アルカリ系の圧電磁器を提供する。

【解決手段】 NaNbO_3 を主成分とするペロブスカイト型の結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部が、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})$ 、Ba、Sr、Caの少なくとも1種とMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されていることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 NaNbO_3 を主成分とするペロブスカイト型の結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部が、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})$ 、Ba、Sr、Caの少なくとも1種とMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されていることを特徴とする圧電磁器。

【請求項2】Aサイトを占めるNaがMnで、Bサイトを占めるNbがTiで、それぞれ1.4原子%以上置換されるとともに、さらに、AサイトのNaが $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})$ 、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種で4原子%以下置換されていることを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】金属元素として少なくとも、Na、Mn、TiおよびNbを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)(\text{Na}_{1-x}\text{Mn}_x)_x(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)_x\text{O}_3 + x\text{M}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ （ただし、Mは、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})$ 、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種）とした時、前記a、b、xが、

$$0.014 \leq a \leq 0.05$$

$$0.98 \leq b \leq 1$$

$$0.005 \leq x \leq 0.04$$

を満足することを特徴とする請求項1または2記載の圧電磁器。

【請求項4】 KNbO_3 を全量中0.5～10mol%含有していることを特徴とする請求項3記載の圧電磁器。

【請求項5】 LiNbO_3 を全量中0.5～8モル%含有していることを特徴とする請求項3または4記載の圧電磁器。

【請求項6】請求項1乃至5のうちいずれかに記載の圧電磁器の両面に電極を形成してなることを特徴とする圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電磁器および圧電素子に関し、特に、圧電共振子および発振子に好適に用いられる圧電磁器および圧電素子に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、鉛を含有せず、高い圧電性を示すセラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電磁器が注目されている。

【0003】このニオブ酸アルカリ系の酸化物の中において、ニオブ酸ナトリウム(NaNbO_3)は、ペロブスカイト(ABO_3)型に分類される酸化物であるが、例えば、Japan Journal of Applied Physics, p. 3221, vol.

31, 1992に記載されているように、それ自身では、-133°C付近よりも低い温度下でのみ強誘電性を示し、圧電共振子および発振子用材料の一般的な使用温度である-20～80°Cの範囲においては圧電性を示さず、圧電材料としての利用ができない。

【0004】また、J. Phys.: Condens. Matter, p. 6833, vol. 6, 1994. には、Naの一部をMnで置換したニオブ酸ナトリウム(NaNbO_3)が開示されており、その組成では圧電特性を示さないことが開示されている。

【0005】ところが、 NaNbO_3 に対し、Ba, NbO₃, Sr, NbO₃などの副成分を含有させると、圧電性を示すようになることが、例えば、特開平9-165262号公報の中に記載されている。このような NaNbO_3 系の圧電セラミックスは、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、かつ、機械的品質係数が比較的高いという特徴を有している。

【0006】また、例えば、特開昭57-29396号公報に開示されるように、K, Na, Li, NbO₃系セラミックスは、キュリー温度が高く、比誘電率が低いという特徴を有するとともに、高い電気機械結合係数を有し、かつ、低い機械的品質係数を示す圧電磁器であり、圧電共振子や発振子用材料としての利用が考えられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の NaNbO_3 を主成分とする圧電磁器においては、高い電気機械結合係数を示すものの、比誘電率が100～200程度と低く、高い比誘電率と高い電気機械結合係数が同時に要求されるフィルタ・発振子用材料などの用途には向きであるという問題があった。

【0008】また、特開昭57-29396号公報に開示されたK, Na, Li, NbO₃系セラミックスは、キュリー温度が高く、高い電気機械結合係数が得られるが、比誘電率が低いという問題があった。

【0009】本発明は、キュリー温度が高く、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を有する圧電磁器、および、圧電素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電磁器は、 NaNbO_3 を主成分とするペロブスカイト型の結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部が、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})$ 、Ba、Sr、Caの少なくとも1種とMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されていることを特徴とする。

【0011】この時、Aサイトを占めるNaがMnで、Bサイトを占めるNbがTiで、それぞれ1.4原子%以上置換されるとともに、さらに、AサイトのNaが $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ 、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})$

3
 $i_{1/2}$)、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種で4原子%以下置換されていることが望ましい。

【0012】さらに、本発明は、金属元素として少なくとも、Na、Mn、TiおよびNbを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)(Na_{1-x}Mn_x)_x(Nb_{1-x}Ti_x)O_3+xM_bTi_xO_3$ （ただし、Mは、 $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種）とした時、前記a、b、xが、 $0.014 \leq a \leq 0.05$ 、 $0.98 \leq b \leq 1$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.04$ を満足することが望ましい。

【0013】このような構成にすることにより、比誘電率、キュリー温度が高く、且つ良好な電気機械結合係数を有する、優れた圧電特性を示す圧電磁器を得ることが出来る。

【0014】また、KNbO₃を全量中0.5～10モル%含有していることが望ましい。この圧電磁器に全量中0.5～10mol%の範囲でKNbO₃を含有することにより共振周波数f_rの温度係数を小さくできる。

【0015】また、LiNbO₃を全量中0.5～8モル%含有していることが望ましい。この場合には、キュリー温度を高めることができる。

【0016】また、KNbO₃とともに全量中0.5～8mol%の範囲でLiNbO₃を含有することにより共振周波数f_rの温度係数を小さくできることに加えて、さらに、キュリー温度が高く、温度安定性が向上する磁器を得ることが出来る。

【0017】また、本発明の圧電素子は、上記した圧電磁器の両面に電極を形成してなるものである。

【0018】本圧電磁器は、上記したように、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を示し、さらにキュリー温度が高く、共振周波数f_rの温度係数を小さくできるという特徴を有するため、圧電共振子や発振素子材料としての優れた特性を發揮できる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器は、NaNbO₃を主成分とするペロブスカイト型の結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部が、 $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、Caの少なくとも1種とMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換されていることを特徴とする。

【0020】従来、NaNbO₃のAサイトを占めるNaの一部をMnで置換しても圧電性を示さないことが知られているが、本発明では、NaNbO₃の結晶粒子において、Aサイトを占めるNaの一部がMnで、および $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、Caの少なくとも1種で置換されると同時に、Bサイトを占めるNbの一部をTiで置換することによって、比誘電率が800以上と高く、良

好な電気機械結合係数を示し、キュリー温度の高い圧電磁器を得ることができる。

【0021】本発明の圧電磁器では、NaNbO₃のAサイトを占めるNaがMnで、Bサイトを占めるNbがTiで、それれ1.4原子%以上置換されると同時に、AサイトのNaが $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、Caの少なくとも1種で4原子%以下置換されている。NaをMnで、NbをTiで置換する割合を1.4原子%以上とすることにより、NaNbO₃の結晶相を変化させ、比誘電率を飛躍的に高くすることができます。さらに、前記構成におけるAサイトのNaを $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種で4原子%以下の範囲で置換することにより、圧電磁器の電気機械結合係数を向上することが可能となる。

【0022】また、本発明の圧電磁器では、金属元素として少なくとも、Na、Mn、TiおよびNbを含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を $(1-x)(Na_{1-x}Mn_x)_x(Nb_{1-x}Ti_x)O_3+xM_bTi_xO_3$ （ただし、Mは、 $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種）とした時、前記a、b、xが、 $0.014 \leq a \leq 0.05$ 、 $0.98 \leq b \leq 1$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.04$ を満足するものである。

【0023】前記構成において、NaのMnによる、NbのTiによる置換量aを $0.014 \sim 0.05$ の範囲としたのは、圧電磁器の比誘電率と電気機械結合係数、並びにキュリー温度を同時に高めることができるためにある。一方、aが 0.014 よりも小さいと比誘電率を高くする効果が小さく、また、 0.05 よりも大きいとキュリー温度が 250°C よりも低下し、半田付けリフローを行った際、圧電性が低下してしまうからである。比誘電率が高く、かつ、キュリー温度が高い圧電磁器を得るという観点から、aは $0.02 \sim 0.04$ の範囲とすることが望ましい。

【0024】前記構成においてAサイトとBサイトの原子比(A/B比)を表わすbの範囲を $0.98 \leq b \leq 1$ の範囲としたのは、bを1以下とすることにより、電気機械結合係数を高くできるからである。特に、電気機械結合係数に優れるという観点から、bの範囲は $0.98 \sim 0.99$ の範囲にあることが望ましい。bが 0.98 よりも小さい場合は、磁器の焼結性が低下し、1よりも大きい場合は、第2相が生成しやすく、磁器の信頼性を低下する。さらに、前記構成においては、組成式： $(Na_{1-x}Mn_x)_x(Nb_{1-x}Ti_x)O_3$ で表わされる主成分に対し、 $M_bTi_xO_3$ （ただし、Mは、 $(Bi_{1/2}K_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Na_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2}Li_{1/2})$ 、Ba、Sr、およびCaの少なくとも1種）を含有するが、含有量xの範囲を $0.005 \sim 0.04$

としたのは、AサイトのNaおよびNbをそれぞれMnおよびTi金属元素で置換した圧電磁器の比誘電率を800以上に、そして、電気機械結合係数を14%以上にと、さらに高めることができるためである。xが0.05よりも小さいと含有効果が認められず、0.04を越えるとキュリー温度が250°C以下となり、圧電磁器の耐熱性が低下するので実用に供さなくなるからである。

【0025】そして、M成分として、(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})、(Bi_{1/2}Li_{1/2})のいずれかと、Ba、Sr、およびCaのうちのいずれかを複合して含有する場合に、電気機械結合係数を向上させることができると、特に(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})を複合して添加した場合には、比誘電率の向上とともに、電気機械結合係数とキュリー温度を同時に高めることができ、(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})に加えて、Caを添加した場合には、比誘電率を1150以上、電気機械結合係数を32%以上、およびキュリー温度を302°C以上に高めることができる。また、(Bi_{1/2}K_{1/2})や(Bi_{1/2}Na_{1/2})に対して、(Bi_{1/2}Li_{1/2})とCaを添加した場合には、比誘電率、電気機械結合係数、キュリー温度をさらに高めるとともに、共振周波数の温度係数を安定化できる。

【0026】本発明の圧電磁器では、さらに、上記構成を主成分とし、KNbO₃を副成分として全量中0.5～10モル%含有することが望ましい。これにより、電気機械結合係数をさらに向上し、共振周波数f_rの温度変化が小さい圧電磁器にすることが可能となるからである。この添加量が0.5モル%よりも小さい場合には、添加効果がほとんど認められず、10モル%を越えるとキュリー温度や耐熱性が低下する。

【0027】さらにまた、本発明の圧電磁器は、LiNbO₃を副成分として全量中0.5～8mol%の範囲で含有することが望ましい。これにより、圧電磁器のキュリー温度を高くし、半田付けリフローなどの熱処理において高温に晒された場合においても、特性の安定性を高めることができると。この場合、添加量が0.5mol%よりも小さい場合、添加効果が殆ど認められず、一方、7mol%よりも大きい場合には、磁器の絶縁性が低下し、分極処理が困難となる場合がある。LiNbO₃の含有量は、キュリー温度の向上効果が大きく、絶縁性を大きくし、分極処理が容易という点から、全量中1～4モル%含有することが望ましい。特に、上記主成分に対し、副成分としてKNbO₃とLiNbO₃とを同時に含有し、KNbO₃を全量3～5mol%、LiNbO₃を全量中1～4mol%の範囲で含有するが優れた圧電磁器を得る上で望ましい。

【0028】本発明の圧電磁器は、副成分として副成分としてKNbO₃とLiNbO₃とを同時に含有するため、上記したように、比誘電率が高く、良好な電気機械

結合係数を示し、さらにキュリー温度が高く、さらには、共振周波数の温度変化が小さいという特徴を有するため、圧電共振子や発振子用材料としての優れた特性を発揮できる。

【0029】本発明の圧電磁器は、NaNbO₃型結晶粒子からなるもので、(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})、(Bi_{1/2}Li_{1/2})のいずれかと、Ba、Sr、Caのうちのいずれかの置換量が増加した場合には粒界部などに第2相が形成される場合もあるが、磁器の信頼性の点から第2相は存在しない方が望ましい。そして、置換する金属元素はペロブスカイト型のNaNbO₃に固溶しており、後述する(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})、(Bi_{1/2}Li_{1/2})のいずれかと、Ba、Sr、CaのうちのいずれかはAサイトを占めるNaの一部を置換している。Liは、殆どNaの一部と置換されているが、Tiの一部として置換される場合もある。

【0030】また、磁器の結晶粒子は通常は丸くは無く、略四角形状をしており、粒子が積み重なった状態で焼結し緻密化している。結晶粒子径はほぼ均一な場合もあるが、およそ1～15μmのものが分散して存在している。

【0031】また、本発明の圧電素子は、上記した圧電磁器の対向する両面またはその内部に電極を形成してなるものである。

【0032】本発明の圧電磁器は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、Nb₂O₅、K₂CO₃、Na₂CO₃、Li₂CO₃、MnCO₃、TiO₂、Bi₂O₃と、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃のうちのいずれかの原料を用いて、予め所望の組成になるよう秤量し、これをZrO₂ボールを用いた湿式方式で混合する。この混合粉体を900～1050°Cの温度で仮焼成し、所望の組成の合成粉体を得る。

【0033】これを上記ボールを用いて湿式粉碎し、乾燥させ、この混合粉末に有機バインダーを加え、金型プレス、静水圧プレス等により所望の形状に成形した後、これを大気中、1080～1250°Cの温度で2～3時間焼成して磁器を得ることができる。

【0034】仮焼粉体の粉碎後における粉末の平均粒径は、磁器の焼結性を向上させ、緻密な磁器を得るという観点から、0.3～0.8μmの範囲であることが望ましい。さらに、使用する各原料粉末は酸化物だけでなく、炭酸塩、酢酸塩または有機金属などの化合物のいずれであっても、焼成などの熱処理プロセスによって酸化物になるものであれば何ら差し支えない。

【0035】尚、本発明の圧電磁器では、ZrO₂ボールやプレス金型の成分などが混入する場合がある。また、不純物としては、Zr、Fe、Co、Ni、Rb等が混入する場合がある。さらに、NaNbO₃の一部を、第1遷移金属、Ta、希土類元素等で置換しても良

い。特にTaで置換することにより、共振周波数の温度特性を向上することができる。

【0036】

【実施例】出発原料として、Nb₂O₅、K₂CO₃、Na₂CO₃、Li₂CO₃、MnCO₃、TiO₂、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、Bi₂O₃の原料粉末を混合した後、この混合粉体を900～1050°Cで3時間仮焼し、金属元素のモル比による組成式：(1-x)(Na_{1-x}Mn_x)_a(Nb_{1-x}Ti_x)_bO_c+xM_bTiO_c（ただし、Mは、(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}N_{1/2})、(Bi_{1/2}Li_{1/2})、Ba、Sr、Caの少なくとも1種）のa、b、x、およびKNbO₃、LiNbO₃を副成分として添加した表1～3に示す値となる仮焼粉体を作製した。

【0037】これらの混合仮焼粉体をZrO₂ボールを用いたポールミルで平均粒径が0.5 μmとなるまで粉碎した。

【0038】次いで、この仮焼粉体の粉碎物に有機バインダーを混合して造粒し、得られた粉末を150 MPaの圧力で直径20 mm、厚さ1.5 mmの円板に成形した後、この成形体を大気中において1080～1250°Cで3時間焼成して円板状の磁器を得た。得られた磁器板の粉末X線回折パターンを測定した結果、本発明に係る試料は、いずれもペロブスカイト型の結晶構造を主結晶相としており、X線マイクロアナリシス（EPMA）

を用いて結晶粒子の元素分析を行った。その結果、試料作製に用いた材料の元素が検出され、これらの元素が固溶していることがわかった。得られた磁器を0.5 mmの厚みになるまで研磨して磁器板を得た。

【0039】そして、この磁器板の上下面に銀電極を形成して圧電磁器板を得た。そして、この圧電磁器板に対し、150～200°Cのシリコンオイル中で3～4 kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行った。

【0040】そして、これらの圧電素子の厚み縦振動モードの静電容量、共振・反共振周波数、共振抵抗をインピーダンスアナライザを用いて測定し、比誘電率、電気機械結合係数を求めた。静電容量の温度変化を測定し、キュリー温度を求めた。これらの値を表1～3に記載した。

【0041】また、共振周波数f_rとして、-20～80°Cの温度範囲で共振周波数f_rを測定し、20°Cを基準としたときの共振周波数f_rの変化量(△f_r)、20°Cでの共振周波数f_rをf_{r(20)}を用いて、式：f_{r(TC)}=△f_r/(f_{r(20)}×100)×10⁶(ppm/°C)から、共振周波数の温度係数f_{r(TC)}を求め、これらの結果を表3に記載した。

【0042】

【表1】

試料 No	a	b	x	MTiO ₃ (モル%)			比誘電率	電気機械 結合係数	キュリー 温度
				モル%	(Bi _{1/2} K _{1/2})	(Bi _{1/2} Na _{1/2})	(Bi _{1/2} Li _{1/2})		
* 1	-	-	-	-	-	-	-	220	-
2	1.4	1	2	50	50	-	-	805	25
3	2	1	2	50	50	-	-	1075	28
4	3	1	2	50	50	-	-	1180	30
5	4	1	2	50	50	-	-	1205	31
6	5	1	2	50	50	-	-	1238	29
7	6	1	2	50	50	-	-	1287	14
8	3	1	2	100	-	-	-	1139	31
9	3	1	2	-	100	-	-	1058	29
10	3	1	2	-	-	100	100	1005	28
11	3	0.97	2	-	50	50	-	1143	23
12	3	0.98	2	-	50	50	-	1179	31
13	3	0.99	2	-	50	50	-	1182	32
14	3	1	2	-	50	50	-	1125	28
15	3	1	0.5	50	50	-	-	985	25
16	3	1	1	50	50	-	-	1005	30
17	3	1	3	50	50	-	-	1054	30
18	3	1	4	50	50	-	-	1102	26
19	3	1	5	50	50	-	-	1135	19

*印は本発明の範囲外を示す。

[0043]

* * [表2]

試料 No	a	b	x	MTiO ₃ (モル%)				比誘電率	電気機械 結合係数	キュリー 温度
				モル%	(Bi _{1/2} K _{1/2})	(Bi _{1/2} Na _{1/2})	(Bi _{1/2} Li _{1/2})			
20	3	1	3	35	35	-	-	30	-	-
21	3	1	3	35	35	-	-	30	-	-
22	3	1	3	35	35	-	-	30	1205	34
23	3	1	3	35	25	-	-	40	1214	33
24	3	1	3	35	15	-	-	50	1200	32
25	3	1	4	65	-	-	-	35	1200	33
26	3	1	4	-	65	-	-	35	1175	32
27	3	1	4	-	-	65	-	35	1150	32
28	3	0.985	3	35	35	-	-	30	1150	35
29	3	0.985	3	-	35	35	-	30	1260	35
30	3	0.985	3	-	70	-	-	30	1273	35

[0044]

[表3]

試料 No	主成分								副成分		比誘電率 (%)	電気機械 結合係数 (ppm/°C)	温度係数 (%/°C)	キュリー 温度 [°C]				
	モル%	a	b	x	BiTiO ₃ (モル%)				KNbO ₃	LiNbO ₃								
		原子%	モル%	モル%	(Bi _{1/2} K _{1/2} O ₃)	(Bi _{1/2} Na _{1/2} O ₃)	(Bi _{1/2} Li _{1/2} O ₃)	Ca	モル%	モル%								
31	100	3	1	3	35	30	-	35	-	-	1110	34	375	320				
32	99.5	3	1	3	35	30	-	35	0.5	-	1125	35	197	318				
33	99	3	1	3	35	30	-	35	1	-	1168	36	95	310				
34	98	3	1	3	35	30	-	35	3	-	1276	36	25	302				
36	96	3	1	3	35	30	-	35	5	-	1300	37	-43	290				
36	92	3	1	3	35	30	-	35	8	-	1228	35	-67	271				
37	90	3	1	3	35	30	-	35	10	-	1350	31	-76	263				
38	88	3	1	3	35	30	-	35	12	-	1371	25	-100	239				
39	99.5	3	1	3	35	30	-	35	5	0.5	1285	36	-75	292				
40	99	3	1	3	35	30	-	35	5	1	1260	36	-50	300				
41	98	3	1	3	35	30	-	35	5	2	1255	35	15	318				
42	96	3	1	3	35	30	-	35	5	4	1228	34	65	320				
43	93	3	1	3	35	30	-	35	5	7	1200	32	100	332				
44	92	3	1	3	35	30	-	35	5	8	1150	24	185	340				
45	93	3	1	3	-	30	35	35	5	2	1244	34	35	317				
46	93	3	1	3	35	-	30	35	5	2	1205	35	48	320				
47	93	3	1	3	-	-	65	35	5	2	1187	33	50	325				

【0045】本発明の試料No. 2~19, 20~30, および31~47では、磁器の比誘電率が800以上と高く、また、電気機械結合係数は14%以上であり、キュリー温度が224°C以上であることがわかる。特に、試料No. 11~13では、A/B比(表ではbと記す)を1より小さくすると、電気機械結合係数が高くなつた。

【0046】試料No. 20~30では、Mとして(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})、および(Bi_{1/2}Li_{1/2})のうちのいずれかの成分とともに、Ba、Sr、およびCaのうちのいずれかの成分をさらに含有することで、比誘電率とともに、電気機械結合係数が30%以上に向上した。特に、試料No. 28~30では、35%以上と良好であった。試料No. 32~37から、副成分としてKNbO₃を含有した場合において、共振周波数の温度係数がKNbO₃の添加量に伴い次第に負側に変化した。

【0047】一方、KNbO₃を一定量とし、LiNbO₃を同時に含有する場合には、共振周波数の温度係数が正側に変化した。そして、KNbO₃を一定量とし、LiNbO₃を同時に含有する試料No. 45~47では、電気機械結合係数が良好で、かつ、共振周波数の温度係数の絶対値が50 ppm/°C以下と小さく、キュリー温度が300°Cよりも高くなつた。

【0048】

【発明の効果】本発明の圧電磁器では、NaNbO₃を主成分とするペロスカイト型の結晶粒子からなり、Aサイトを占めるNaの一部がMnで置換され、Bサイトを占めるNbの一部がTiで置換された圧電磁器において、Aサイトを占めるNaの一部が、さらに(Bi_{1/2}K_{1/2})、(Bi_{1/2}Na_{1/2})、(Bi_{1/2}Li_{1/2})、Ba、Sr、Caの少なくとも1種で置換されているので、比誘電率が高く、良好な電気機械結合係数を示し、キュリー温度を高くできる。